

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-233115

(43)Date of publication of application : 27.08.1999

(51)Int.CI.

H01M 4/62
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 10-037809

(71)Applicant : FUJI ELELCTROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 19.02.1998

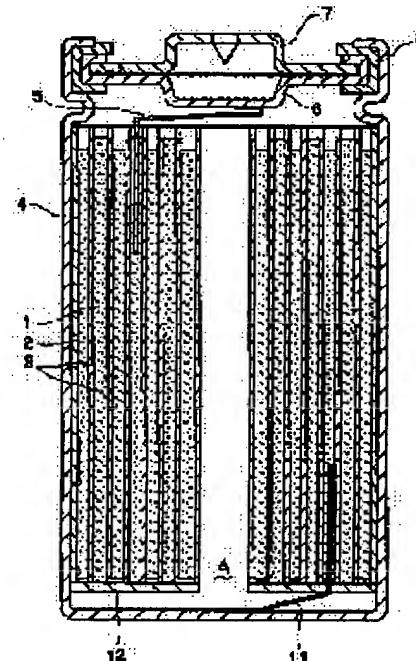
(72)Inventor : SAGISAKA HIROTO
NISHINO NAOYA
NAGURA HIDEAKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress rising of a battery temperature in the case where a nonaqueous electrolyte battery is crushed by compression to provide a highly safe nonaqueous electrolyte battery.

SOLUTION: This battery is composed by winding via a separator 3 a positive pole plate 1 applied with a positive electrode depolarizing mixture using an oxide containing Li as a positive electrode active material, and a negative electrode sheet 2 comprising a carbon material, on the surface of a current collector. Thickness of the positive electrode depolarizing mixture is made to be not less than 300 μ m and not more than 400 μ m, and apparent density of the mixture is made to be 2.6–3.2 g/cm³.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Li を含む酸化物を正極活物質とする正極合剤を集電体の表面に塗布してなる正極板と炭素材料からなる負極シートとをセパレータを介して巻回した非水電解液二次電池において、前記正極合剤の厚みが $300 \mu m$ 以上 $400 \mu m$ 以下であり、前記正極合剤の見かけの密度が $2.6 \sim 3.2 g/cm^3$ であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、 Li を含む酸化物を正極活物質とする正極合剤を集電体の表面に塗布した正極と炭素材料からなる負極とをセパレータを介して巻回した非水電解液二次電池、特にその正極板の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在、軽量で高電圧で使用できる非水電解液二次電池としてリチウムイオン二次電池が商品化され、ノート型パソコンや携帯電話の電源として使われている。

【0003】 このリチウムイオン二次電池は、 Li を含む酸化物を正極活物質とする正極合剤を集電体の表面に塗布した正極板と炭素材料からなる負極シートとを、セパレータを介して巻回し、エチレンカーボネット、ジエチルカーボネットなどの有機溶媒に電解質として例えば $LiPF_6$ を加えたものを電解液として用いたもので、電池内部でリチウムは常にイオンの状態で存在する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、前記リチウムイオン二次電池は高容量であるため誤使用や、電池自体に負荷がかかった場合の危険性は高く、安全性を確保するために様々な工夫がなされているが、正極合剤を集電体の表面に塗布した正極と炭素材料からなる負極とをセパレータを介して巻回した非水電解液二次電池においては、電池に外的な力がかかるなどして電池が圧縮されて潰された場合に、電池内部において前記正極と負極との間のセパレータが破れて内部ショートが起こると、電池温度が急激に上昇して、電池の発火や破裂を招く虞があるという問題があった。

【0005】 本発明は上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、前記非水電解液電池が圧縮された場合における電池温度の上昇を抑えることができる安全性の高い非水電解液電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、 Li を含む酸化物を正極活物質とする正極合剤を集電体の表面に塗布した正極板と炭素材料からなる負極シートとを、セパレータを介して巻回した非水電解液二次電池において、その正極を改良することによって電池の安全性の向上が図れ

ることを見いだした。

【0007】 即ち、正極板として、A1集電体に正極合剤をA1箔の両面に $150 \mu m$ づつ塗布したものを用い、この正極板と負極シートとをセパレータを介在し渦巻き状に巻回し電極群を得、この電極群を用い单一型 ($\phi 34mm \times 60mm$) のリチウム二次電池を作成したところ、電池を圧縮した場合の電池表面温度を低くすることができた。同様にして、正極板の正極合剤の厚みを変えてみたところ、正極合剤の厚みが $300 \mu m$ 以上 $400 \mu m$ 以下である場合に、電池を潰したときの電池表面温度の上昇が低く抑えられ、電池の安全性が向上することを見い出した。

【0008】 一方、リチウム二次電池の大容量化という観点から試験を繰り返したところ、正極合剤の見かけ密度が $2.6 \sim 3.2 g/cm^3$ の範囲、即ち $2.6 g/cm^3$ 以上 $3.2 g/cm^3$ 以下の範囲である場合に、大放電時の電池の容量特性が向上するという結論を得た。

【0009】 つまり、本発明では、 Li を含む酸化物を正極活物質とする正極合剤を集電体の表面に塗布した正極板と炭素材料からなる負極シートとを、セパレータを介して巻回した非水電解液二次電池において、前記正極合剤の厚みを $300 \mu m$ 以上 $400 \mu m$ 以下とし、且つ、前記正極合剤の見かけの密度を $2.6 \sim 3.2 g/cm^3$ とするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施形態について実施例を中心で説明する。

【0011】 【電池の組立】 図1は、本発明による単1型巻回式非水電解液二次電池の断面図である。図1において、1は正極板であり、正極活物質の LiC_0O_2 2と、導電材のカーボン粉末と結合剤のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の水性ディスパージョンを重量比 $8.5:10:5$ の割合で混合しペースト状に混練したものを、厚さ $20 \mu m$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に、同じ量だけ正極合剤として塗布した後、乾燥、圧延し、所定の大きさに切断して帯状正極シートを作成した。このシートの長さ方向に対して垂直に合剤を搔き取り、チタン製正極リード板を集電体上にスポット溶接して取り付けた。

【0012】 活物質の LiC_0O_2 は、酸化コバルト (CoO) と炭酸リチウム (Li_2CO_3) をモル比で $2:1$ に混合し、空気中で $900^\circ C$ で、9時間加熱したものを用いた。また上記の材料の混合比のうち PTFE の水性ディスパージョンの割合はそのうちの固形分の割合である。この時の正極活物質の重量は $4.5 g$ である。

【0013】 2は炭素材料からなる負極シートで、黒鉛材料として市販の天然黒鉛と結合剤の PTFE の水性ディスパージョンを重量比で $100:5$ の割合で混練したものを、ニッケル製エキスパンドメタルに圧入し、乾

燃、切断し、帶状負極シートを作成した。このシートの一部をシートの長手方向に対して垂直に合剤を搔き取り、ニッケル製負極リードを集電体上にスポット溶接して取り付けた。なお、PTFEの比率は上記と同様固形分の割合である。負極中の炭素質粉末の重量は20gである。

【0014】これら正極板1と負極シート2を、ポリプロピレン製の多孔質フィルムセパレータ3を介して巻状に巻き、外装缶4内に挿入する。挿入後、チタン製リード5をステンレス製封口板6にスポット溶接する。7はアルミニウム製の正極カップ兼正極端子で、予め封口板6にスポット溶接してある。また負極リード板11は、負極端子を兼ねた外装缶4の円形底面の中心位置に、スポット溶接してある。8はポリプロピレン製の絶縁ガスケットである。10は電池に異常が起きて、電池内圧が上昇した場合に内部ガスが外部へ放出されるよう取り付けてある安全弁である。12はポリプロピレン製絶縁底板で、巻回時に生じる空間Aと同面積になるよう穴が開いている。

【0015】以上の操作の後、エチレンカーボネット、ジエチルカーボネットがそれぞれ1:1の割合の有機溶媒に電解質としてLiPF6(1mol/l)加えたものを電解液とし、8.5g注入し封口する。完成電池のサイズは単一型(Φ34mm×60mm)である。

【0016】表1に実施例及び比較例とした試作電池の正極板の合剤厚み(μm)と見掛け密度(g/cm³)の一覧を示す。

【0017】

【表1】
表1 試作電池一覧

仕様	合剤厚み (μm)	見掛け密度 (g/cm ³)
実施例 1	2.80	2.3
実施例 2	2.81	2.3
実施例 3	2.5	2
実施例 4	2.60	2
比較例 5	3.40	2.2
比較例 6	2.63	2.2
比較例 7	2.63	2.1
比較例 8	2.60	2.4
比較例 9	2.60	2.4
比較例 10	2.60	2.4
比較例 11	2.60	2.6
比較例 12	2.20	2.6
比較例 13	2.20	2.5
比較例 14	4.30	2
比較例 15	2.60	0.2
比較例 16	4.80	3.2
比較例 17	1.95	2.4
比較例 18	2.83	2.1
比較例 19	3.33	2.2
比較例 20	4.13	2.2

【0018】[電池試験方法] 表1に示した各仕様電池を、1.5A、1.4V、5時間の条件で定電流電圧充電を行い、電池を直徑の1/2になるまで圧縮し、その時の電池表面温度を測定した。

【0019】また、表1に示した各仕様電池を、1.5A、1.4V、5時間の条件で定電流電圧充電を行い、0.2Cの電流で放電して得られた電池容量(通常のカタログ記載容量)と、それより大きい2Cで放電した電池容量との比をとり、電池の電流特性を比較した。(1Cの電流値は5Aとした。)

上記圧縮試験においては、電池表面温度が手で触ることのできる60℃以下となるもので、且つ、電池特性では2Cの放電容量が0.2Cの放電容量の80%以上であるものを実施例とした。

【0020】[試験結果] 表1に示した各仕様電池の試験結果を表2に示す。また、表3に、それらの試作電池についての圧縮時の表面温度と放電容量特性の試験結果を、正極板の合剤厚みと見掛け密度との相関として示す。表3中、Co(mg/cm²)は正極板の単位面積当たりのコバルト量(mg/cm²)である。

【0021】

【表2】

表2 実験結果一覧

条件	電池表面温度 (°C)	2C容量/0.2C容量 (%)
実験例 2	3.2	8.2
実験例 3	3.0	8.5
実験例 4	3.8	8.2
実験例 5	3.4	8.4
実験例 6	3.6	8.2
実験例 7	3.9	8.0
実験例 8	3.4	8.0
実験例 9	3.5	8.0
実験例 10	3.8	8.0
実験例 11	3.6	8.0
実験例 12	3.8	8.0
実験例 13	3.8	8.0
実験例 14	3.8	8.0
実験例 15	3.8	8.0
実験例 16	3.8	8.0
実験例 17	3.8	8.0
実験例 18	3.8	8.0
実験例 19	3.8	8.0
実験例 20	3.8	8.0
実験例 21	3.8	8.0
実験例 22	3.8	8.0
実験例 23	3.8	8.0
実験例 24	3.8	8.0
実験例 25	3.8	8.0
実験例 26	3.8	8.0
実験例 27	3.8	8.0
実験例 28	3.8	8.0
実験例 29	3.8	8.0
実験例 30	3.8	8.0
実験例 31	3.8	8.0
実験例 32	3.8	8.0
実験例 33	3.8	8.0
実験例 34	3.8	8.0
実験例 35	3.8	8.0
実験例 36	3.8	8.0
実験例 37	3.8	8.0
実験例 38	3.8	8.0
実験例 39	3.8	8.0
実験例 40	3.8	8.0
実験例 41	3.8	8.0
実験例 42	3.8	8.0
実験例 43	3.8	8.0
実験例 44	3.8	8.0
実験例 45	3.8	8.0
実験例 46	3.8	8.0
実験例 47	3.8	8.0
実験例 48	3.8	8.0
実験例 49	3.8	8.0
実験例 50	3.8	8.0
実験例 51	3.8	8.0
実験例 52	3.8	8.0
実験例 53	3.8	8.0
実験例 54	3.8	8.0
実験例 55	3.8	8.0
実験例 56	3.8	8.0
実験例 57	3.8	8.0
実験例 58	3.8	8.0
実験例 59	3.8	8.0
実験例 60	3.8	8.0
実験例 61	3.8	8.0
実験例 62	3.8	8.0
実験例 63	3.8	8.0
実験例 64	3.8	8.0
実験例 65	3.8	8.0
実験例 66	3.8	8.0
実験例 67	3.8	8.0
実験例 68	3.8	8.0
実験例 69	3.8	8.0
実験例 70	3.8	8.0
実験例 71	3.8	8.0
実験例 72	3.8	8.0
実験例 73	3.8	8.0
実験例 74	3.8	8.0
実験例 75	3.8	8.0
実験例 76	3.8	8.0
実験例 77	3.8	8.0
実験例 78	3.8	8.0
実験例 79	3.8	8.0
実験例 80	3.8	8.0
実験例 81	3.8	8.0
実験例 82	3.8	8.0
実験例 83	3.8	8.0
実験例 84	3.8	8.0
実験例 85	3.8	8.0
実験例 86	3.8	8.0
実験例 87	3.8	8.0
実験例 88	3.8	8.0
実験例 89	3.8	8.0
実験例 90	3.8	8.0
実験例 91	3.8	8.0
実験例 92	3.8	8.0
実験例 93	3.8	8.0
実験例 94	3.8	8.0
実験例 95	3.8	8.0
実験例 96	3.8	8.0
実験例 97	3.8	8.0
実験例 98	3.8	8.0
実験例 99	3.8	8.0
実験例 100	3.8	8.0
実験例 101	3.8	8.0
実験例 102	3.8	8.0
実験例 103	3.8	8.0
実験例 104	3.8	8.0
実験例 105	3.8	8.0
実験例 106	3.8	8.0
実験例 107	3.8	8.0
実験例 108	3.8	8.0
実験例 109	3.8	8.0
実験例 110	3.8	8.0
実験例 111	3.8	8.0
実験例 112	3.8	8.0
実験例 113	3.8	8.0
実験例 114	3.8	8.0
実験例 115	3.8	8.0
実験例 116	3.8	8.0
実験例 117	3.8	8.0
実験例 118	3.8	8.0
実験例 119	3.8	8.0
実験例 120	3.8	8.0
実験例 121	3.8	8.0
実験例 122	3.8	8.0
実験例 123	3.8	8.0
実験例 124	3.8	8.0
実験例 125	3.8	8.0
実験例 126	3.8	8.0
実験例 127	3.8	8.0
実験例 128	3.8	8.0
実験例 129	3.8	8.0
実験例 130	3.8	8.0
実験例 131	3.8	8.0
実験例 132	3.8	8.0
実験例 133	3.8	8.0
実験例 134	3.8	8.0
実験例 135	3.8	8.0
実験例 136	3.8	8.0
実験例 137	3.8	8.0
実験例 138	3.8	8.0
実験例 139	3.8	8.0
実験例 140	3.8	8.0
実験例 141	3.8	8.0
実験例 142	3.8	8.0
実験例 143	3.8	8.0
実験例 144	3.8	8.0
実験例 145	3.8	8.0
実験例 146	3.8	8.0
実験例 147	3.8	8.0
実験例 148	3.8	8.0
実験例 149	3.8	8.0
実験例 150	3.8	8.0
実験例 151	3.8	8.0
実験例 152	3.8	8.0
実験例 153	3.8	8.0
実験例 154	3.8	8.0
実験例 155	3.8	8.0
実験例 156	3.8	8.0
実験例 157	3.8	8.0
実験例 158	3.8	8.0
実験例 159	3.8	8.0
実験例 160	3.8	8.0
実験例 161	3.8	8.0
実験例 162	3.8	8.0
実験例 163	3.8	8.0
実験例 164	3.8	8.0
実験例 165	3.8	8.0
実験例 166	3.8	8.0
実験例 167	3.8	8.0
実験例 168	3.8	8.0
実験例 169	3.8	8.0
実験例 170	3.8	8.0
実験例 171	3.8	8.0
実験例 172	3.8	8.0
実験例 173	3.8	8.0
実験例 174	3.8	8.0
実験例 175	3.8	8.0
実験例 176	3.8	8.0
実験例 177	3.8	8.0
実験例 178	3.8	8.0
実験例 179	3.8	8.0
実験例 180	3.8	8.0
実験例 181	3.8	8.0
実験例 182	3.8	8.0
実験例 183	3.8	8.0
実験例 184	3.8	8.0
実験例 185	3.8	8.0
実験例 186	3.8	8.0
実験例 187	3.8	8.0
実験例 188	3.8	8.0
実験例 189	3.8	8.0
実験例 190	3.8	8.0
実験例 191	3.8	8.0
実験例 192	3.8	8.0
実験例 193	3.8	8.0
実験例 194	3.8	8.0
実験例 195	3.8	8.0
実験例 196	3.8	8.0
実験例 197	3.8	8.0
実験例 198	3.8	8.0
実験例 199	3.8	8.0
実験例 200	3.8	8.0
実験例 201	3.8	8.0
実験例 202	3.8	8.0
実験例 203	3.8	8.0
実験例 204	3.8	8.0
実験例 205	3.8	8.0
実験例 206	3.8	8.0
実験例 207	3.8	8.0
実験例 208	3.8	8.0
実験例 209	3.8	8.0
実験例 210	3.8	8.0
実験例 211	3.8	8.0
実験例 212	3.8	8.0
実験例 213	3.8	8.0
実験例 214	3.8	8.0
実験例 215	3.8	8.0
実験例 216	3.8	8.0
実験例 217	3.8	8.0
実験例 218	3.8	8.0
実験例 219	3.8	8.0
実験例 220	3.8	8.0
実験例 221	3.8	8.0
実験例 222	3.8	8.0
実験例 223	3.8	8.0
実験例 224	3.8	8.0
実験例 225	3.8	8.0
実験例 226	3.8	8.0
実験例 227	3.8	8.0
実験例 228	3.8	8.0
実験例 229	3.8	8.0
実験例 230	3.8	8.0
実験例 231	3.8	8.0
実験例 232	3.8	8.0
実験例 233	3.8	8.0
実験例 234	3.8	8.0
実験例 235	3.8	8.0
実験例 236	3.8	8.0
実験例 237	3.8	8.0
実験例 238	3.8	8.0
実験例 239	3.8	8.0
実験例 240	3.8	8.0
実験例 241	3.8	8.0
実験例 242	3.8	8.0
実験例 243	3.8	8.0
実験例 244	3.8	8.0
実験例 245	3.8	8.0
実験例 246	3.8	8.0
実験例 247	3.8	8.0
実験例 248	3.8	8.0
実験例 249	3.8	8.0
実験例 250	3.8	8.0
実験例 251	3.8	8.0
実験例 252	3.8	8.0
実験例 253	3.8	8.0
実験例 254	3.8	8.0
実験例 255	3.8	8.0
実験例 256	3.8	8.0
実験例 257	3.8	8.0
実験例 258	3.8	8.0
実験例 259	3.8	8.0
実験例 260	3.8	8.0
実験例 261	3.8	8.0
実験例 262	3.8	8.0
実験例 263	3.8	8.0
実験例 264	3.8	8.0
実験例 265	3.8	8.0
実験例 266	3.8	8.0
実験例 267	3.8	8.0
実験例 268	3.8	8.0
実験例 269	3.8	8.0
実験例 270	3.8	8.0
実験例 271	3.8	8.0
実験例 272	3.8	8.0
実験例 273	3.8	8.0
実験例 274	3.8	8.0
実験例 275	3.8	8.0
実験例 276	3.8	8.0
実験例 277	3.8	8.0
実験例 278	3.8	8.0
実験例 279	3.8	8.0
実験例 280	3.8	8.0
実験例 281	3.8	8.0
実験例 282	3.8	8.0
実験例 283	3.8	8.0
実験例 284	3.8	8.0
実験例 285	3.8	8.0
実験例 286	3.8	8.0
実験例 287	3.8	8.0
実験例 288	3.8	8.0
実験例 289	3.8	8.0
実験例 290	3.8	8.0
実験例 291	3.8	8.0
実験例 292	3.8	8.0
実験例 293	3.8	8.0
実験例 294	3.8	8.0
実験例 295	3.8	8.0
実験例 296	3.8	8.0
実験例 297	3.8	8.0
実験例 298	3.8	8.0
実験例 299	3.8	8.0
実験例 300	3.8	8.0

【0023】表3から分かるように、実験例1～実験例6のもの、つまり合剤厚みが300～400 μm の範囲に収まっているものは、電池を潰したときの表面温度が60°C以下に抑えられている。また、一般に放電の電流値を上げると電池容量が下がるのが通常であるが、実験例1～実験例6のもの、つまり見かけ密度が2.6～3.2 g/cm^3 の範囲内に収まっているものは、2C容量/0.2C容量の値が80%以上とかなり高い値を示す。

【0024】上記結果より、正極合剤塗布厚さを300 μm 以上、400 μm 以下で且つ正極合剤の見かけの密度が2.6～3.2 g/cm^3 にすることで、電池を圧縮して潰した場合の電池表面温度を下げることができ、高容量で安全性の高い電池を得ることができた。

【0025】なお、比較例2と比較例13については、合剤厚みが300～400 μm の範囲に収まっている

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による単1型巻回式非水電解液二次電池の断面図である。

が、見かけ密度が2.6～3.2 g/cm^3 の範囲外になっており、2C容量/0.2C容量の値が77%及び74%と小さく、電池容量が小さいため不適当である。

【0026】【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、Liを含む酸化物を正極活性物質とする正極合剤を集電体の表面に塗布した正極板と、炭素材料からなる負極シートとを、セパレータを介して巻回した非水電解液二次電池において、前記正極合剤の厚みを300 μm 以上400 μm 以下とし、且つ、前記正極合剤の見かけの密度を2.6～3.2 g/cm^3 とすることで、電池を圧縮して潰した場合の電池表面温度を下げることができ、高容量で安全性の高い電池を得ることができる。

【符号の説明】

- 1 正極板
- 2 負極シート
- 3 セパレータ
- 4 外装缶
- 5 リード

- 6 封口板
- 7 正極カップ兼正極端子
- 8 絶縁ガスケット
- 10 安全弁
- 11 負極リード板
- 12 絶縁底板

【図1】

